

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХЛОРИДНУЮ АКТИВАЦИЮ МЕДИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

*Данилова О.В., Рылкина М.В.*

Удмуртский государственный университет  
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1

Электрохимическими методами исследованы особенности локальной активации меди марки МЗ (Cu 99,5%) в хлоридных средах при повышенных температурах. Испытания проводились в естественно аэрируемых боратных буферных растворах в интервале температур 22 - 60 °С при значениях pH от 6,97 до 9,17. Анионами-активаторами являлись хлорид-ионы, концентрация которых в растворе составляла 50 мМ.

В исследованных диапазонах температур и pH боратного буфера медь устойчиво пассивна в области потенциалов выше 0,38 В благодаря формированию на ее поверхности пассивной оксидной пленки, состоящей из внутреннего слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  и внешнего гидратированного  $\text{CuO}$  и/или  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . С увеличением pH фонового электролита переход меди в пассивное состояние затрудняется, а защитные свойства пассивной пленки ослабевают, что согласно [1], связано с увеличением пористости пассивной пленки, уменьшением ее толщины и содержания в ней  $\text{CuO}$ . При повышенных температурах пассивация меди затруднена. Увеличение температуры способствует дегидратации и росту толщины пассивной пленки от 6,95 нм при температуре 22 °С до 12,60 нм при 60 °С.

Определены кажущиеся энергии активации процессов, протекающих в областях активно-пассивного перехода ( $E_{\text{акт(п)}}$ ) и пассивации ( $E_{\text{акт(пп)}}$ ) меди. Со снижением кислотности боратного буферного раствора  $E_{\text{акт(п)}}$  изменяется немонотонно, а  $E_{\text{акт(пп)}}$  уменьшается. Предположено, что процесс активно-пассивного перехода меди в боратных буферных растворах с pH 6,97, 7,38 и 8,79 протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем, тогда как при pH 7,80, 8,21 и 9,17 данный процесс контролируется диффузионной стадией. Увеличение щелочности фонового электролита приводит к переходу от кинетического (pH 6,97 и 7,38) к смешанному диффузионно-кинетическому (pH от 7,80 до 8,79) и диффузионному контролю (pH 9,17) процессов, протекающих при потенциалах устойчивого пассивного состояния меди.

В хлоридсодержащих боратных буферах с pH 6,97, 7,38 и 8,21 медь как и в фоновом электролите переходит в пассивное состояние. Введение хлорид-ионов приводит к уменьшению потенциалов коррозии ( $E_{\text{кор}}$ ), пассивации и полной пассивации, тогда как соответствующие им плотности токов возрастают. При достижении определенного потенциала происходит пробой пассивной пленки, однако первые репассивиру-

ющиеся питтинги фиксируются уже при  $E_{кор}$ . Увеличение температуры и снижение щелочности раствора приводит к разблагораживанию потенциала пробоя. Снижение стойкости меди к хлоридной депассивации при повышенных температурах обусловлено изменением структуры и толщины пассивной пленки. Утолщение пассивной пленки по мере повышения температуры приводит к увеличению числа дефектов в ней, что облегчает диффузию агрессивных анионов к поверхности металла.

1. Рылкина М.В., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1993. Т. 29, № 2. С. 207–214.

### **ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ**

*Шумилова Л.С., Юрьевцева Л.В., Сияоткина А.Ю.,  
Аксенова И.А., Ермакова Н.А.*

Тюменский государственный университет  
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Изучение взаимосвязи механизма электрохимических и химических реакций с участием разряжающихся ионов в растворах комплексных соединений металлов с органическими лигандами, кинетики катодного процесса, структуры и свойств формирующихся гальванических покрытий является актуальной задачей и требует обширных экспериментальных исследований.

В данной работе приведены результаты изучения различных аспектов электроосаждения индивидуальных и бинарных медных гальванических покрытий из цитратных растворов, содержащих различные по составу и устойчивости комплексы ионов металлов (нормальные, протонированные, моноядерные, гетерополиядерные). Исследованы протолитические равновесия и равновесия реакций комплексообразования в системах медь-цитрат, медь-висмут-цитрат в стационарных условиях и в процессе электролиза с использованием потенциометрического, спектрофотометрического (УФ- и видимая области спектра), вольтамперометрического и кондуктометрического методов.

Электроосаждение покрытий в зависимости от целей и задач эксперимента проводили в обычной электролитической ячейке с параллельным расположением электродов, угловой ячейке Хулла емкостью 270 мл и углом катода по отношению к аноду  $51^\circ$ , спектроэлектрохимической ячейке с оптически прозрачным рабочим электродом из платино-